Zur

Kenntnis des β-Äthoxyacetonaphtons

und

Über die Einwirkung von substituirten Säurechloriden auf Benzol.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen phil. Facultät der Universität Basel

vorgelegt von

Isai Raikin
aus Cherson, Russland.

Karlsruhe.
Druck der G. Braun'schen Hofbuchdruckerei.
1892.

Seinen lieben

Herrn Dr. P. Schliferowitsch und Frau

gewidmet

vom Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung des Herrn Geheimen Hofrathes Professor Dr. C. Engler im chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Karlsruhe ausgeführt.

Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer meinen innigsten Dank auszusprechen für die freundliche Unterstützung, die er mir während meiner Arbeit und meiner ganzen Studienzeit auf der Technischen Hochschule zu Teil werden liess.

Es ist mir auch eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. P. Friedländer, sowie Herrn Privatdozent Dr. E. Dieckhoff für das mir während meiner Studienzeit erwiesene Wohlwollen meinen besten Dank abzustatten.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0105

Einleitung.

Bei der Einwirkung von Brom auf fett-aromatische Ketone können bekanntlich die Bromatome entweder in den Kern oder auch in die Seitenkette treten.

Zur Darstellung der Mandelsäure, sowie der analog derselben zusammengesetzten Oxysäuren sind bis jetzt vier Methoden bekannt: von Winkler[1]), von Spiegel[2]), von C. Beyer[3]) und von Engler und Wöhrle[4]).

Von den ersteren drei unterscheidet sich die letztere (von Engler und Wöhrle) principiell dadurch, dass sie nicht etwa den Benzaldehyd als Ausgangsmaterial nöthig hat, sondern ein Ketodibromid.

Da aber diese vierte Methode auf der Verseifung des Ketodibromids mit wässeriger Kalilauge beruht, so müssen sich selbstverständlich die Bromatome nicht im Kerne, sondern in der Seitenkette dieser Verbindungen befinden.

Diese Methode hat also vor den drei erstgenannten auch noch den Vorzug, dass man mit Hilfe derselben sehr leicht entscheiden kann, was für eine Stelle die Bromatome beim Einwirken von Brom auf fett-aromatische Ketone annehmen.

---

[1]) Ann. d. Chem. e. Ph. XVIII, 310.
[2]) Ber. d. D. Chem. Ges. XIV, 239.
[3]) J. pr. Ch. Bd. XXXI, 382.
[4]) Ber. d. D Chem. Ges. XX, 2202.

Auf Grund der Mandelsäure, die Engler und Wöhrle aus dem Acetophenondibromid dargestellt haben, kann man mit Sicherheit sagen, dass sich die Bromatome des ebengenannten Bromids in der Seitenkette befinden.

A. Brief[1]) beschäftigte sich auch mit der Darstellung der Mandelsäure, aber mit der aus dem Dioxyacetophenondibromid. Zu diesem Zwecke hat er das Dioxyacetophenon in Eisessig gelöst und zu der erwärmten Eisessiglösung des Ketons ebenfalls eine Lösung von 2 Molecülen Brom in Eisessig allmählich hinzugegeben. Das erhaltene Dibromid hat er mit wässeriger Kalilauge verschiedener Concentration zu verseifen gesucht, aber die Verseifung blieb, insofern als er keine Mandelsäure erhielt, resultatlos.

Selbstverständlich hat er es, wie das aus dem vorhergehenden folgt, mit einem Dibromid zu thun gehabt, in welchem die Bromatome an den Kern gebunden waren.

Wenden wir uns aber zum Verhalten des Broms gegen Acetophenon und Dioxyacetophenon.

Wir haben hier zwei Körper, welche in ihrer chemischen Zusammensetzung nur dadurch sich unterscheiden, dass zwei Wasserstoffatome des einen gegen zwei Hydroxylgruppen im anderen ersetzt sind:

$CH_3 . CO . C_6 H_5$	$CH_3 . CO . C_6 H_3 (OH)_2$
Acetophenon.	Dioxyacetophenon.

Dieser Unterschied stellt sich aber als sehr gross und bedeutend heraus. Derselbe soll auch die Ursache sein, warum sich die genannten Körper gegen Brom

[1] Dissertation, Karlsruhe 1891.

ganz verschieden verhalten, indem das Dibromacetophenon das Brom in der CH_3-Gruppe enthält, das Dioxyacetophenon dagegen die Hydroxyle in der Phenylgruppe.

Aus dem eben Ausgeführten ist ganz allgemein zu schliessen, dass bei Einwirkung von Brom auf hydroxylirte fett-aromatische Ketone das Brom in den Kern tritt.

Und nun war es schon an und für sich von grossem Interesse, die Frage zu lösen, wie sich das Brom verhalten wird, wenn man dasselbe auf ein Keton einwirken lassen werde, in welchem die Hydroxylgruppe gebunden ist, z. B. durch Ersatz des Wasserstoffatoms durch Aethyl wie in dem auf das β-Aethoxyacetonaphton.

Majmon, der zu gleicher Zeit mit mir und in demselben Laboratorium arbeitete, stellte sich ebenfalls diese Aufgabe, aber statt das β-Aethoxyacetonaphton hat er das analoge α-Aethoxyacetonaphton in Arbeit genommen.

Es ist ihm gelungen, durch Zutropfenlassen einer Lösung der genau berechneten Menge Brom in Schwefelkohlenstoff in eine ebensolche Lösung des Ketons in sehr guter Ausbeute ein sehr schönes Dibromid zu erhalten, aus welchem er durch Verseifung mit Kalilauge die Mandelsäure dargestellt hat.

Er konnte also auf Grund der Mandelsäure-Bildung feststellen, dass bei gebundener Hydroxylgruppe die Bromatome in die Seitenkette treten, und ausserdem noch die Mandelsäure selbst näher studiren.

Ich musste aber Abstand nehmen, in gleicher Weise vorzugehen, da meine Hoffnung, eine Bromverbindung mit den Bromatomen in der Seitenkette zu erhalten, sich nur insofern erfüllte, als ich diese

Verbindung in einer sehr geringen Quantität erhielt, welche mir weitere Versuche mit derselben nicht erlaubt hat.

Trotzdem schien es mir für sehr angezeigt, das Keton selbst, welches erst kürzlich von Gattermann im chemischen Laboratorium zu Heidelberg dargestellt und noch von Niemand näher untersucht war, eingehender zu studiren und andererseits einen Weg aufzusuchen, auf welchem man solche substituirte Ketone darstellen könnte, in denen sich die Substituenten von vornherein in der einzuführenden Seitenkette befänden.

Rudolf Schweitzer hat voriges Jahr eine Arbeit „Ueber die Einwirkung von Acetylchlorid auf aromatische Halogensubstitutionsproducte" veröffentlicht.[1])

Es ist demselben mittelst der Friedel-Craffts'schen Reaction gelungen eine Reihe von Ketonen darzustellen, in welchen die Wasserstoffatome des Benzolkerns gegen Halogene ersetzt sind.

Wollen wir aber, dass die Substituenten sich in der Seitenkette befinden, also das Umgekehrte von dem erzielen, was Rudolf Schweitzer erzielt hat, so müssen wir auch umgekehrt verfahren und statt substituirtes Benzol substituirtes Säurechlorid anwenden.

Diese Frage nun, nämlich wie sich substituirtes Säurechlorid gegen Benzol und Naphtalin verhalten wird, war bis jetzt noch fast gar nicht oder wenigstens sehr wenig berührt worden.

Indessen schien mir dieselbe von sehr grosser Wichtigkeit, einmal weil man mittelst dieses noch fast unberührten Weges zur Darstellung von Ketonen

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. XXIV, 4, 550.

mit substituirten Seitenketten zu Beweisen gelangen könnte, die für oder auch gegen die Annahme, das Hydroxylgruppen den Eintritt von Halogenen und anderen Gruppen in die Seitenkette verhindern, sprechen würden, und dann auch, weil man vielleicht eher die Möglichkeit erlangen könnte, die Mandelsäure von dem β-Aethoxyacetonaphton darzustellen.

Die letztere bildet aber schon für sich selbst eine interessante Aufgabe und darum, wie auch wegen Mangel an Zeit, habe ich mich vor Allem dem Studium des ebengenannten Weges hingegeben und zu diesem Zweck aus substituirten Säurechloriden und Benzol mittelst der Friedel-Craffts'schen Reaction einige Ketone darzustellen versucht.

In erster Linie erwähne ich hier das Monobromacetophenon. Und da dasselbe als Ausgangsmaterial zur Bereitung von Indigo, Isoindol uud anderer sehr wichtiger Körper dienend, eine ganz besondere Bedeutung in der Chemie hat, so glaube ich auch, dass es nicht uninteressant sein wird, wenn ich an dieser Stelle einen kurzen Ueberblick über dessen Eigenschaften anbringen werde.

Dieses Monobromacetophenon wurde zuerst von Engler und Emmerling[1]) aus Acetophenon und Brom dargestellt und besitzt die Eigenschaft, von kochendem Wasser nicht angegriffen zu werden. Gegen Anilin verhält es sich in der Weise, dass es in der Kälte mit demselben Acetophenonanilid, in der Wärme aber Diphenyldiisoindol liefert. Dimethylanilin, Dimethyl-m-Toluidin und Tetramethyl-m-Phenylendiamin wirken

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. 4, 148.
[2]) Ber. d. D. Chem. Ges. 13, 844.

ebenfalls ein, aber merkwürdigerweise Dimethyl-o-Toluidin nicht.[1])

Ferner giebt dasselbe beim Stehen mit alkoholischem Ammoniak in der Kälte Isoindol, beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin die Verbindung $C_8 H_{10} N_2 O_2$, mit Phenylhydrazin $C_{14} H_{12} N_2$. Indigo entsteht, wenn man alkoholisches $(NH_4)_2 S$ in der Wärme auf dasselbe einwirken lässt, beziehungsweise kocht mit demselben. Mit Natriummalonsäureester entstehen Benzolisobernsteinsäureester $C_{11} H_8 O_5 (C_2 H_5)_2$ und Diphenacylmalonsäureester $C_{19} H_{14} O_6 (C_2 H_5)_2$. Nach Art der Alkyljodide lagert es sich direct an Basen, wie Pyridin und Chinolin. Beim Zusammenschmelzen desselben mit Säureamiden bilden sich Oxazolderivate. Mit Phenolen setzt es sich nicht um, dagegen entstehen sehr leicht Phenoläther des Oxyacetophenons, wenn man die Natriumsalze der Phenole anwendet. Ausser dem Monobromacetophenon gelang es mir ebenfalls das Dichloracetophenon und das Paranitrobenzophenon darzustellen.

Bezüglich des letzteren möchte ich sogar besonders hervorheben, dass die Bildung desselben mit Hilfe des von mir eingeschlagenen Weges eine viel leichtere ist, wie diejenige aus der eisessigsauren Lösung des p.-Nitrodiphenylmethans und Kochen derselben mit Chromsäure.[2]) Auch die Ausbeute scheint in diesem Falle eine viel bessere zu sein.

---

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. 4,148.

[2]) Basler B. d. D. Chem. Ges. 16, 2717.

Experimenteller Teil.

β-Äthoxyacetonaphton.

Die Darstellung desselben in grösserer Quantität nach der von Gattermann beschriebenen Methode[1]) ist ziemlich unvortheilhaft. Man verliert dabei an der Ausbeute und die Reaction selbst verläuft auch nicht so glatt.

Viel besser ist es aber, wenn man in kleineren Portionen arbeitet.

Ich verarbeitete daher jedes Mal nur 50 gr β-Naphtoläthyläther und 45 gr Acetylchlorid.

Die Lösung von 50 gr β-Naphtoläthyläther in 250 gr Schwefelkohlenstoff versetzte ich mit 55 gr Acethylchlorid. In dieses Reactionsgemisch trug ich dann allmählich 75 gr fein pulverisirtes Aluminiumchlorid hinein.

Die Reaction tritt bereits beim ersten Zusatz von Aluminiumchlorid ein. Es entwickelt sich sehr viel Salzsäure und diese Entwickelung dauert fort sogar eine Stunde und mehr, nachdem alles Aluminiumchlorid eingetragen ist.

Nach einer Stunde ist es aber immerhin gut, wenn man den Kolben, in welchem sich das Reactionsgemisch befindet, auf einem Wasserbade einige Minuten lang erwärmt.

[2]) Ber. d. d. Chem. Ges. XXIII, 1, 1199.

Dabei wird die Entwickelung von HCl energischer und die Reaction selbst bis zum Ende gebracht. Sobald keine HCl-Entwickelung mehr zu merken ist, giesst man die grün gefärbte Flüssigkeit ab, wäscht das zurückgebliebene Aluminiumchlorid-Doppelsalz einige Mal mit Schwefelkohlenstoff nach und zersetzt dasselbe vorsichtig mit kaltem Wasser.

Der etwa zurückgebliebene Schwefelkohlenstoff und das Acetylchlorid, welches in die Reaction nicht eintrat, wird nun abdestillirt und die Thonerde, welche sich beim Zersetzten des Al Cl_3-Doppelsalzes gebildet hat, mit Salzsäure aufgelöst.

Das auf diese Weise entstandene rohe β-Aethoxyacetonaphton bildet ein schwarzes Oel, welches erst nach einigen Stunden in der Kälte zu einer halbfesten Masse erstarrt.

Diese halbfeste Masse wird auf Thonteller geschmiert, getrocknet und dann der fractionirten Destillation unterworfen. Das gelbe Oel, welches über 300° überdestillirt, wird besonders aufgefangen und in Eis gestellt. Es krystallisieren bald aus diesem Oele schöne Prismen aus. Dieselben haben, nachdem sie einige Mal aus Aether umkrystallisirt waren, den Smp. 62° — 63°. Ausbeute: Auf 50 gr β-Naphtoläthyläther bekommt man 6 gr reines Keton.

Monobrom-β-Aethoxyacetonaphton.

Gewöhnlich gebraucht man bei der Darstellung der Bromide als Lösungsmittel entweder vollständig trockenen Schwefelkohlenstoff oder Eisessig.

Bei den verschiedenen Versuchen, die ich ausgeführt habe, stellte sich aber heraus, dass in diesem Falle Eisessig besser zum Ziele führt.

Ich löste daher die genau abgewogene Menge des β-Aethoxyacetonaphtons in ziemlich viel Eisessig und verfuhr dann in folgender Weise:

Die Lösung erwärmte ich einige Zeit auf dem Wasserbade und setzte dann zu derselben auf einmal etwas mehr als die berechnete Menge (1 Mol.) Brom hinzu.

Die Reaction muss in folgender Weise verlaufen:

$$CH_3 . CO . C_{10} H_6 (O . C_2 H_5) + 2 Br =$$
$$CH_2 Br . CO . C_{10} H_6 (O . C_2 H_5) + H Br.$$

Lässt man die erwärmte Lösung einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so scheiden sich bald silberglänzende Nadeln aus. Dieselben werden abfiltrirt und das Filtrat erhitzt man einige Zeit auf der freien Flamme. Dabei entweicht der gelöste Br H und überschüssiger Eisessig, und nach dem Erkalten scheiden sich hier wieder Nadeln aus. Diese Operation wird so lange wiederholt, bis schliesslich keine Ausscheidung von Nadeln mehr zu merken ist.

Die Nadeln, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, haben den Schmelzpunkt 98° (uncor.).

Die Ausbeute ist eine sehr gute.

Als Lösungsmittel dienen: Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, heisser Petroläther.

In Wasser wie in kaltem Alkohol ist dieses Monobrom-β-Aethoxyacetonaphton unlöslich.

Bezüglich seiner weiteren Eigenschaften ist noch hinzuzufügen, dass es mit den aromatischen Basen, wie Anilin, Toluidin und Xylidin keine fassbaren Verbindungen gibt.

Die Analysen ergaben:

I. 0,2375 gr Substanz ergaben 0,1475 gr Ag Br oder 0,0628 gr Br.

II. 0,2265 gr Substanz ergaben 0,4745 gr CO_2 und 0,0981 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{14} H_{13} Br O_2$	
C = 57,34 %	C = 47,04 %
H = 4,43 %	H = 4,80 %
Br = 27,31 %	Br = 26,86 %
O = 10,92 %	
100 %.	

Dibrom-β-Aethoxyacetonaphton.

Zum Zwecke der Darstellung des ebengenannten Dibromides löste ich eine genau gewogene Menge des β-Aethoxyacetonaphtons in Schwefelkohlenstoff und trug dann in die auf dem Wasserbade erwärmte Lösung allmählich eine Lösung von zwei Molekülen Brom in Schwefelkohlenstoff ein. Schon beim ersten Eintragen der Bromlösung tritt die Reaction ein: es beginnt sich Bromwasserstoff zu entwickeln und die durch das Brom roth gefärbte Flüssigkeit wird nach kurzem Umschütteln farblos. Dasselbe wurde auch beim weiteren Eintragen der Bromlösung beobachtet, nachdem aber etwa ein Drittel der Bromlösung eingetragen war, wurde die Bromwasserstoffentwickelung schwächer und die rothe Farbe des Reactionsgemisches verschwand nicht mehr, ein Zeichen, dass

1. das neu hinzugefügte Brom viel schwerer zur weiteren Bildung von Dibromid aufgenommen

wird und der sich dabei entwickelte Bromwasserstoff in Lösung bleibt oder dass

2. das Brom aufgehört hat einzuwirken und somit nur die Bildung einer Mischung von Mono- und Dibromid erzielt werden konnte.

Aus diesen Gründen setzte ich den Rest der Bromlösung in grösseren Zwischenräumen hinzu, indem ich glaubte, dass der Verlauf der Reaction in dieser Weise eher zu befördern wäre und eine vollständige Entfärbung der Reactionsflüssigkeit zur Folge hätte. Diese vollständige Entfärbung trat jedoch auch hier nicht ein.

Nach dem vollständigen Eintragen der Bromlösung erwärmte ich das Reactionsgemisch auf dem Wasserbade noch eine kurze Zeit und goss dann das Ganze in eine Krystallisationsschale. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs resultirte ein dickflüssiges Oel, aus welchem bald kleine Kryställchen auskrystallisirten, der grösste Theil blieb aber als schmierige Masse zurück. Die Krystalle wurden einige Mal aus Eisessig und schliesslich aus Benzol und Alkohol umkrystallisirt und ergaben auf Grund der Analysen das erwartete Dibrom-β-Aethoxyacetonaphton.

Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 147^0 — 148^0 (uncor.). Gegen Lösungsmittel verhält es sich folgendermassen: es ist leicht löslich in Aceton, schwerer in heissem Benzol, heissem Alkohol und unlöslich in Petroläther.

Die Ausbeute war sehr schlecht, weshalb ich auch, wie bereits in der Einleitung erwähnt, von einer weiteren Verarbeitung dieses Dibromides Abstand nahm. Auch konnte ich auf anderen Wegen nicht zu besseren Resultaten gelangen. So z. B. habe ich unter Anderem das Monobromid durch weiteres Bromiren

in das Dibromid überführen wollen, aber ich erhielt leider statt dessen ein Gemisch von Mono- und Dibromid.

Analysen:

I. 0,3687 gr Substanz ergaben 0,3694 gr AgBr oder 0,1572 gr Br.

II. 0,2640 gr Substanz ergaben 0,4356 gr CO_2 und 0,08577 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{14} H_{12} Br_2 O_2$	
C = 45,16 %	C = 45,00 %
H = 3,23 %	H = 3,61 %
Br = 43,00 %	Br = 42,62 %
O = 8,61 %	
100 %	

Uebrigens möchte ich hier noch erwähnen, dass das β-Aethoxyacetonaphton nicht nur mit Brom, sondern auch mit verschiedenen anderen Reagentien, so z. B. Phenylhydrazin und Hydroxylamin schwer reagirt.

Die Phenylhydrazinverbindung.

Auf Zusatz von Phenylhydrazin in eine alkoholische Lösung irgend eines Ketones erhält man meistens schöne krystallisirte Verbindungen, in denen statt des Sauerstoffs der Ketongruppe (CO) der Phenylhydrazinrest eingetreten ist ($N_2 HC_6 H_5$).

Die Phenylhydrazinverbindung des β-Aethoxyacetonaphtons liess sich jedoch nicht so leicht darstellen. Auf Zusatz von Phenylhydrazin in die alkoholische Lösung des Ketons war eine Reaction weder in der Kälte noch beim Erwärmen auf dem Wasserbade zu bemerken, das Keton blieb vollständig unangegriffen.

Eine Lösung des Ketons in Eisessig schwach er-

wärmt und mit Phenylhydrazin versetzt, fängt unter Annahme einer gelben, schliesslich rothbraun werdenden Farbe zu sieden an. Nachdem das Sieden, also die Reaction beendet war, wurde der Eisessig verdampft und die restirende halbfeste Masse durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol umgereinigt. Es konnten so schöne Krystalle erhalten werden, die den Schmelzpunkt 125° (uncor.) haben und welche sich leicht in Alkohol und Aether, schwer aber in Ligroin lösen.

Ausbeute sehr schlecht.

Die Bildung der Phenylhydrazinverbindung kann in folgender Gleichung veranschaulicht werden:

$$CH_3 . CO . C_{10} H_6 (OC_2 H_5) + N_2 H_3 - C_6 H_5 =$$
$$CH_3 C (N_2 H - C_6 H_5) C_{10} H_6 (OC_2 H_5) + H_2 O.$$

Die Hydroxylaminverbindung.

Um das Oxim des β-Aethoxyacetonaphtons zu erhalten, habe ich eine gewogene Menge desselben in Alkohol gelöst und diese Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins versetzt, welches seinerseits auch in Alkohol gelöst war. Das Gemisch habe ich einige Stunden lang auf dem Wasserbade gekocht und dachte auf diese Weise eine Verbindung mit dem salzsauren Hydroxylamin zu bekommen, welche ich nachher durch Natronlauge leicht zersetzen und das freie Oxim erhalten könnte.

Aber eine solche Verbindung entsteht in diesem Falle nicht und das angewandte Keton bleibt vollständig unangegriffen.

Ich versuchte daher die obengenannte Verbindung durch Einwirkung von freiem Hydroxylamin zu erhalten.

Zu diesem Zweck habe ich 3 gr Keton in Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 9 gr Na OH und 6 gr salzsaurem Hydroxylamin versetzt und das Ganze etwa acht Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Die Reaction geht bei dieser Operation glatt. Auf Zusatz von viel Wasser fällt das Oxim, welches in verdünnter Na OH und in kaltem Alkohol unlöslich ist, sofort aus. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt, erhält man es in Form sehr schöner weisser Prismen, die in Aether und in heissem Eisessig leicht löslich sind und welche bei 176° (uncor.) schmelzen.

Ausbeute war gut.

Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$CH_3\,COC_{10}\,H_6\,(OC_2\,H_5) + NH_2\,OH =$$
$$CH_3\,C\,(NOH)\,C_{10}\,H_6\,.\,(OC_2\,H_5) + H_2\,O.$$

Analysen:

I. 0,2374 gr Subtsanz ergaben 0,0150 gr N.

II. 0,2332 gr Substanz ergaben 0,6243 gr CO_2 und 0,1474 gr $H_2\,O$.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{14}\,H_{15}\,NO_2$	
C = 73,37 %	C = 73,01 %
H = 6,55 %	H = 7,02 %
O = 13,97 %	N = 6,31 %.
N = 6,11 %	

II. Theil.

ω-Monobromacetophenon.

Das ω-Monobromacetophenon wurde zuerst, wie bereits in der Einleitung erwähnt, von Engler und

Emmerling aus Acetophenon und Brom dargestellt. Ausserdem entsteht es noch, wie aus der einschlägigen Literatur zu entnehmen ist, aus der Dibromatralactinsäure. Dieselbe zerfällt beim Erhitzen mit Wasser nach folgender Gleichung:

$$CH\,Br_2 . C\,(C_6\,H_5)\,(OH) . CO_2\,H =$$
$$CH_2\,Br . CO . C_6\,H_5 + CO_2 + Br\,H$$

und dann auch durch Fällen einer Vitriolöllösung von Poly-β-Bromzimmtsäure, welche mehrere Stunden gestanden ist, mit Wasser. Es spaltet sich dabei von der Poly-β-Bromzimmtsäure Kohlenoxyd ab:

$$C_9\,H_7\,Br\,O_2 = C_8\,H_7\,Br\,O + CO.$$

Ich benutzte aber zur Darstellung desselben Monobromacetylchlorid und Benzol.

Das Monobromacetylchlorid stellte ich mir nach den Angaben von Wilde[1]) selbst dar. Bei der Einwirkung von PCl_3 auf Monobromessigsäure erhält man unter Abscheidung von phosphoriger Säure flüssiges Monobromacetylchlorid, welches nach mehrmaligem Fractioniren bei 127^0 siedet.

Die Reaction verläuft in folgender Weise:

$$3\,CH_2\,Br . CO . OH + PCl_3 = 3\,CH_2\,Br\,CO\,Cl + P\,(OH)_3.$$

Wenn man nun das auf diese Weise dargestellte Monobromacetylchlorid mit Benzol zusammenbringt (am besten 6 gr des letzteren mit 140 gr des ersteren) und auf dieses Gemisch 20 gr fein pulverisirtes und vollständig trockenes Aluminiumchlorid einwirken lässt, so erhält man eine braunschwarze Masse des Aluminiumchloriddoppelsalzes. Dieselbe, mit Wasser zersetzt, scheidet zugleich mit freiem Keton Thonerde aus. Nachdem man also die Thonerde in Salzäure aufgelöst und

[1]) A. 132, 171.

das Keton einige Mal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt hat, so giebt diese Masse schliesslich weisse Blättchen von Smp. 50°, was vollständig mit dem Smp. des von Engler und Emmerling dargestellten Monobromacetophenons übereinstimmt.

Die Reaction kann man sich so vorstellen:

$$C_6H_6 + CH_2Br.COCl = C_6H_5.COCH_2Br + HCl.$$

Analysen:

I. 0,2350 gr Substanz ergaben 0,2209 gr AgBr oder 0,0940 gr Br.

II. 0,2564 gr Substanz ergaben 0,4510 gr CO_2 und 0,09225 gr H_2O,

Berechnet: für C_8H_7BrO	Gefunden:
C = 48,24 %	C = 47,94 %
H = 3,54 %	H = 4,00 %
Br = 40,20 %	Br = 40,00 %
O = 8,02 %	
100 %	

Die Ausbeute ist eine sehr gute. Man erhält vollständig reines Keton etwa 50 % von der theoretisch zu erwartenden Menge.

ω-Dichloracetophenon.

Dasselbe wurde von Dyckerhoff durch Einleiten von Chlor in siedendes Acetophenon dargestellt.[1])

Bei meiner Darstellung bediente ich mich der Methode, die ich schon vorhin erwähnt habe; ich liess also Dichloracetylchlorid, welches ich, wie das Monochloracetylchlorid, nach den Angaben von Otto, Beckurts aus Dichloressigsäure und PCl_3 erhalten habe,

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. 10, 531.

auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken:

$$C_6H_6 + CHCl_2COCl = C_6H_5 . CO . CHCl_2 + HCl.$$

Auf die nähere Ausführung der Reaction will ich nicht mehr eingehen, da die letztere im Wesentlichen dieselbe ist, wie die bei der Darstellung von ω-Monochloracetophenon und β-Aethoxyacetophenon.

Ich erhielt ein Oel, welches ich mit Aether aufgenommen und mit $CaCl_2$ getrocknet habe. Um das Keton aber rein zu gewinnen, wurde dasselbe destillirt. Das ω-Dichloracetophenon, welches von Dyckerhoff dargestellt wurde, soll, wie es der Letztere angibt, erst bei 253°—255° überdestilliren. Statt dessen ist bei mir das Dichloracetophenon bei 235° vollständig übergegangen.

Da der Siedepunkt nicht der richtige war, so habe ich, um zu sehen, ob ich überhaupt das Dichloracetophenon erhalten habe, eine Chlorbestimmung ausgeführt, wodurch festgestellt werden konnte, dass die Flüssigkeit, die ich bekommen hatte, nicht aus reinem Keton bestand, indem ich eine Differenz von 3% von dem theoretischen Chlorgehalt erhielt.

Um jedoch festzustellen, dass der Hauptsache nach dennoch Dichloracetophenon entstanden war, nahm ich die Umwandlung des Körpers in Mandelsäure vor.

Ueberführung des ω-Dichloracetophenons in die Mandelsäure.

Bei der Ueberführung des ω-Dichloracetophenons in die Mandelsäure verfuhr ich im Wesentlichen nach den Angaben von Engler und Wöhrle. Ich versetzte

das Keton mit KOH von der Concentration 1 : 20 und erwärmte dasselbe auf dem Wasserbade. Nach einiger Zeit wurde die alte KOH abgegossen und durch frische ersetzt. Diese Operation wiederholte ich einige Mal und nach vollständiger Verseifung habe ich die abgegossene Kalilauge mit Salzsäure angesäuert. Aus dieser Flüssigkeit extrahirte ich dann mit Aether ein Oel, welches nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bald fest wurde. Umkrystallisirt aus heissem Wasser, habe ich schöne weisse Blättchen erhalten, die den Smp. 118° zeigten, also denselben, den Engler und Wöhrle für die Mandelsäure, die sie aus dem Dibromacetophenon erhalten hatten, angeben.

Dass ich also bei der Einwirkung von Dichloracetylchlorid auf Benzol das Dichloracetophenon erhalten habe, ist hierdurch sicher festgestellt.

Die Reaction, die sich bei der Verseifung des Dichloracetophenons in die Mandelsäure vollzieht, zerfällt in zwei Phasen und kann in folgenden Gleichungen veranschaulicht werden:

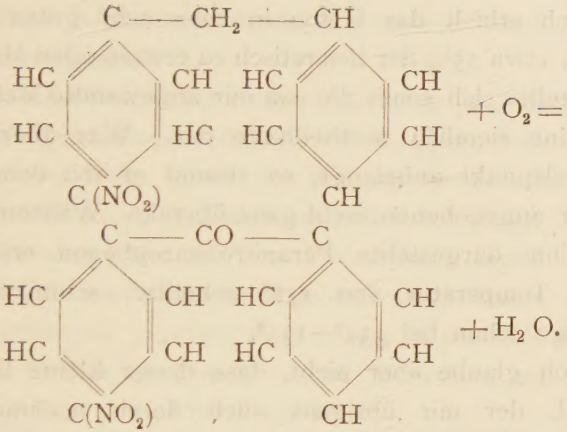
$$1.\ C_6H_5COCHCl_2 + 2\,KOH = 2\,KCl + C_6H_5CO\,CH(OH)_2;$$

$$2.\ C_6H_5CH\langle^{OH}_{OH} = C_6H_5.CO.COH + H_2O =$$
$$C_6H_5CH(OH).COOH.$$

Paranitrobenzophenon.

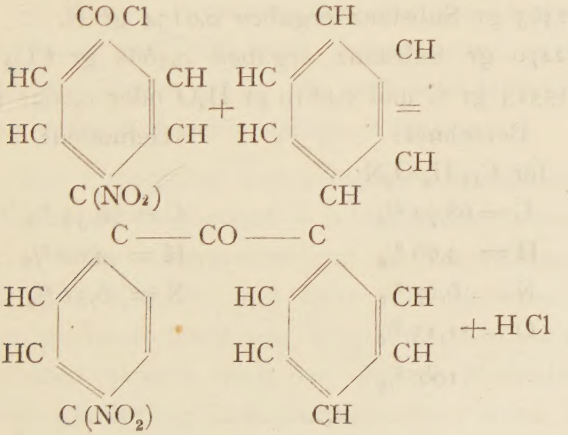
Basler stellte dasselbe dar durch Oxydation einer eisessigsauren Lösung von Paranitrodiphenylmethan:[1])

[1]) Ber. d. D. Chem Ges. 16, 2717.



Und zwar führte er die Oxydation mittelst CrO_3 aus, denn eine solche mittelst verdünnter Schwefelsäure und Kaliumbichromat geht, wie er es angibt, in Folge des niederen Schmelzpunktes des Kohlenwasserstoffs sehr langsam vor sich und unter sehr unangenehmem Stossen.

Bei meiner Darstellung wandte ich wiederum, wie bei den bereits beschriebenen Ketonen, substituirtes Säurechlorid, Paranitrobenzoylchlorid und Benzol an:



Ich erhielt das Keton in einer sehr guten Ausbeute, etwa 55% der theoretisch zu erwartenden Menge, und stellte sich somit die von mir angewandte Methode als eine ziemlich vortheilhafte dar. Was aber den Schmelzpunkt anbelangt, so stimmt er mit dem von Basler angegebenen nicht ganz überein. Während das von ihm dargestellte Paranitrobenzophenon erst bei einer Temperatur von 138° schmilzt, schmilzt das meinige schon bei 134°—135°.

Ich glaube aber nicht, dass dieser kleine Unterschied, der mir übrigens auch durch nochmaliges Umkrystallisiren zu beseitigen nicht gelungen ist, für die Annahme, dass sich kein Keton, sondern ein anderer Körper gebildet hat, sprechen könnte, zumal dieser Körper mit Phenylhydrazin eine Verbindung gibt und dann auch weil die von mir ausgeführten Analysen für das Paranitrobenzophenon stimmen.

Der Unterschied im Schmelzpunkte dürfte auf irgend eine durch Umkrystallisiren nicht zu beseitigende Verunreinigung zurückzuführen sein.

Analysen:

I. 0,2363 gr Substanz ergaben 0,0154 gr N.

II. 0,2270 gr Substanz ergaben 0,5688 gr CO_2 oder 0,15513 gr C und 0,0819 gr H_2O oder 0,0091 gr H.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{13}H_9O_3N$	
C = 68,72 %	C = 68,34 %
H = 3,96 %	H = 4,00 %
N = 6,17 %	N = 6,51 %
O = 21,15 %	
100 %	

Zum Schlusse seien die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengestellt:

1. Das β-Aethoxyacetonaphton zeigt sich im Allgemeinen gegenüber verschiedener Reagentien als wenig umsetzungsfähig, indem die Bildung der gewöhnlichen Ketonderivate in den meisten Fällen misslingt.

Gleiches kann ich vom Monobromid sagen. Dasselbe gibt nicht nur mit aromatischen Basen keine Verbindungen, sondern auch gegen verseifende Mittel, wie z. B. Natriumacetat, welche Verseifung zu einem Alkohol $C_{10}H_6 < \begin{matrix} CO \cdot CH_2 OH \\ OC_2 H_5 \end{matrix}$ führen müsste, bleibt es beständig.

Gattermann, der dieses Keton zugleich mit einer Reihe analoger dargestellt hat, gibt in Bezug auf die Constitution an, dass die Ketongruppe mit dem an ihn gebundenen Rest in allen Fällen in die Parastellung zur Oxalkylgruppe tritt, und nur in dem β-Aethoxyacetonaphton wie in den anderen β-Ketonen muss dieselbe, da die Parastellung nicht frei ist, eine andere Stellung einnehmen.

Und diesem Umstand, der also eine Ausnahme bildet, ist es vielleicht auch zuzuschreiben, weshalb sowohl das Keton selbst wie auch sein Monobromid eine so geringe Reactionsfähigkeit äussern.

2. Die Einwirkung von substituirtem Säurechlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid bewährt sich im Allgemeinen gut zur Darstellung von substituirten Ketonen und kann dieselbe, sobald es sich um die Darstellung von Ketonen mit substituirten Seitenketten handelt, statt der älteren Methode der directen Einführung der Substituenten, wenn auch

nicht immer, so aber doch in mehreren Fällen mit Vortheil angewendet werden.

Ein Versuch aus dem β-Naphtol und Chloracetylchlorid das Monochlor-β-Oxyacetonaphton darzustellen, führte nicht zum Ziel und daraus folgt:

3. dass die Annahme, nach welcher eine Hydroxylgruppe in der β-Stellung den Eintritt von Halogen (oder auch von einem anderen Substituenten) in die Seitenkette der Ketone verhindert, an Sicherheit gewinnt.

4. Im Laufe der Arbeit wurden von mir folgende neue Körper dargestellt und untersucht:

Aus dem β-Aethoxyacetonaphton:

1. das Monobrom-β-Aethoxyacetonaphton

$$CH_2\,Br\,.\,CO\,.\,C_{10}\,H_6\,(OC_2\,H_5)$$

2. das Dibrom-β-Aethoxyacetonaphton

$$CH\,Br_2\,.\,CO\,.\,C_{10}\,H_6\,(OC_2\,H_5)$$

3. die Phenylhydrazinverbindung des β-Aethoxyacetonaphtons*)

$$CH_3\,.\,C\,(N_2\,H{-}C_6\,H_5)\,.\,C_{10}\,H_6\,(OC_2\,H_5)$$

4. die Hydroxylaminverbindung desselben Ketons

$$CH_3\,.\,C\,(NOH)\,.\,C_{10}\,H_6\,(OC_2\,H_5)$$

und folgende schon dargestellte Körper auf neuem Wege dargestellt und ebenfalls untersucht:

1. Monobromacetophenon $CH_2\,Br\,.\,CO\,.\,C_6\,H_5$
2. Dichloracetophenon $CH\,Cl_2\,.\,CO\,.\,C_6\,H_5$
3. Paranitrobenzophenon $C_6\,Hy\,(NO_2)\,.\,CO\,.\,C_6\,H_5$

---

[1]) Nicht näher untersucht.